

Docket No.: M1071.1866
(PATENT)

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:
Yuji Yoshikawa, et al.

Application No.: Not Yet Assigned

Confirmation No.:

Filed: Concurrently Herewith

Art Unit: N/A

For: METHOD FOR MAKING RAW
DIELECTRIC CERAMIC POWDER,
DIELECTRIC CERAMIC, AND
MONOLITHIC CERAMIC CAPACITOR

Examiner: Not Yet Assigned

CLAIM FOR PRIORITY AND SUBMISSION OF DOCUMENTS

MS Patent Application
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

Applicant hereby claims priority under 35 U.S.C. 119 based on the following
prior foreign application filed in the following foreign country on the date indicated:

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
Japan	2002-315492	October 30, 2002

In support of this claim, a certified copy of the said original foreign application is filed herewith.

Dated: October 24, 2003

Respectfully submitted,

By 

Edward A. Meilman

Registration No.: 24,735

DICKSTEIN SHAPIRO MORIN &
OSHINSKY LLP

1177 Avenue of the Americas

41st Floor

New York, New York 10036-2714

(212) 835-1400

Attorney for Applicant

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年10月30日
Date of Application:

出願番号 特願2002-315492
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2002-315492]

出願人 株式会社村田製作所
Applicant(s):

2003年 8月14日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3065788

【書類名】 特許願

【整理番号】 102072

【提出日】 平成14年10月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01G 4/12
H01G 4/30

【発明者】

【住所又は居所】 京都府長岡京市天神二丁目 2 6 番 1 0 号 株式会社村田
製作所内

【氏名】 吉川 祐司

【発明者】

【住所又は居所】 京都府長岡京市天神二丁目 2 6 番 1 0 号 株式会社村田
製作所内

【氏名】 畠 宏太郎

【発明者】

【住所又は居所】 京都府長岡京市天神二丁目 2 6 番 1 0 号 株式会社村田
製作所内

【氏名】 中村 泰也

【特許出願人】

【識別番号】 000006231

【氏名又は名称】 株式会社村田製作所

【代表者】 村田 泰隆

【代理人】

【識別番号】 100085143

【弁理士】

【氏名又は名称】 小柴 雅昭

【電話番号】 06-6779-1498

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 040970

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 誘電体セラミック用原料粉末の製造方法、誘電体セラミックおよび積層セラミックコンデンサ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 ABO_3 (A は、Ba、Ca、Sr および Mg の少なくとも 1 種であり、B は、Ti および Zr の少なくとも 1 種である。) で表わされる組成を有する、誘電体セラミック用原料粉末を製造する方法であって、

前記 A 元素の炭酸塩粉末に有機高分子化合物を吸着させ、それによって、有機高分子吸着炭酸塩粉末を得る工程と、

前記有機高分子化合物吸着炭酸塩粉末と前記 B 元素の酸化物粉末を混合し、それによって、混合粉末を得る工程と、

前記混合粉末を仮焼する工程と
を備える、誘電体セラミック用原料粉末の製造方法。

【請求項 2】 前記 A 元素の炭酸塩粉末に有機高分子化合物を吸着させる工程は、前記 A 元素の炭酸塩粉末が前記有機高分子化合物を含む溶液中に分散されたスラリーを得る工程と、前記スラリーより前記溶液に含まれる溶媒を除去し、それによって、前記有機高分子化合物が表面に吸着した前記有機高分子吸着炭酸塩粉末を得る工程とを備える、請求項 1 に記載の誘電体セラミック用原料粉末の製造方法。

【請求項 3】 前記有機高分子化合物の分子量は、1000～100000 の範囲にある、請求項 1 または 2 に記載の誘電体セラミック用原料粉末の製造方法。

【請求項 4】 前記炭酸塩粉末は、比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の $BaCO_3$ の粉末である、請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の誘電体セラミック用原料粉末の製造方法。

【請求項 5】 請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の製造方法によって得られた誘電体セラミック用原料粉末を成形し、かつ焼成することによって得られた、誘電体セラミック。

【請求項 6】 複数の積層された誘電体セラミック層および前記誘電体セラ

ミック層間の特定の界面に沿って形成された内部電極を含む、積層体と、
前記内部電極の特定のものに電氣的に接続されるように前記積層体の外表面上
に形成される外部電極と
を備え、

前記誘電体セラミック層は、請求項 5 に記載の誘電体セラミックからなる、積
層セラミックコンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

この発明は、誘電体セラミック用原料粉末の製造方法、この製造方法によって
得られた誘電体セラミック、およびこの誘電体セラミックを用いて構成される積
層セラミックコンデンサに関するもので、特に、積層セラミックコンデンサにお
ける誘電体セラミック層の薄層化を図ること可能にする、微粒でかつ組成均一性
に優れた誘電体セラミック用原料粉末を製造する方法に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

積層セラミックコンデンサは、以下のようにして製造されるのが一般的である
。

【0 0 0 3】

まず、その表面に、所望のパターンをもって内部電極となる導電材料を付与し
た、誘電体セラミック用原料粉末を含むセラミックグリーンシートが用意される
。誘電体セラミック用原料粉末としては、たとえば、 $BaTiO_3$ の組成を有す
るものが用いられる。

【0 0 0 4】

次に、上述した導電材料を付与したセラミックグリーンシートを含む複数のセ
ラミックグリーンシートが積層され、熱圧着され、それによって一体化された生
の積層体が作製される。

【0 0 0 5】

次に、この生の積層体は焼成され、それによって、焼結後の積層体が得られる

。この積層体の内部には、上述した導電材料をもって構成された内部電極が形成されている。

【0 0 0 6】

次いで、積層体の外表面上に、内部電極の特定のものに電氣的に接続されるように、外部電極が形成される。外部電極は、たとえば、導電性金属粉末およびガラスフリットを含む導電性ペーストを積層体の外表面上に付与し、焼き付けることによって形成される。

【0 0 0 7】

このようにして、積層コンデンサが完成される。

【0 0 0 8】

ところで、近年のエレクトロニクス技術の発展に伴い、電子部品の小型化が急速に進行し、積層セラミックコンデンサについても、小型化かつ大容量化の傾向が顕著になってきている。積層セラミックコンデンサの小型化かつ大容量化を図る有効な手段として、誘電体セラミック層の薄層化が挙げられる。

【0 0 0 9】

誘電体セラミック層の薄層化を図るには、前述した誘電体セラミック用原料粉末の均質化が重要である。たとえば $BaTiO_3$ 系の誘電体セラミック用原料粉末を得るためには、従来、 $BaCO_3$ 粉末と TiO_2 粉末とを混合し、仮焼することによって、固相反応を生じさせ、それによって、 $BaTiO_3$ を合成することが行なわれている。したがって、このような固相反応法によって均質な $BaTiO_3$ 系の誘電体セラミック用原料粉末を作製するためには、 $BaCO_3$ 粉末と TiO_2 粉末をできるだけ均一に分散させることが最も重要である。 $BaCO_3$ 粉末と TiO_2 粉末を均一に分散させるには、これら粉末の比表面積を大きくしたり、あるいは、メディアを用いた分散方法などの機械的な微粉碎を伴う処理を施したりすることが行なわれている。

【0 0 1 0】

また、特開平 7 - 1 1 8 0 6 2 号公報（特許文献 1）には、平均粒径 $0.5 \sim 1.4 \mu m$ の $BaCO_3$ 粉末と、平均粒径 $0.5 \sim 1.1 \mu m$ の TiO_2 粉末とを、アニオン性の有機系分散剤とともに混合する、 $BaTiO_3$ 系半導体磁器組

成物の製造方法が記載されている。この特許文献1によれば、混合時にアニオン性の有機系分散剤を添加することにより、各々微粒の BaCO_3 粉末および TiO_2 粉末を、それらの凝集を回避しながら均一に混合できるという効果が発揮される、とされている。

【0011】

【特許文献1】

特開平7-118062号公報

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上述のように、微粒化された BaCO_3 粉末と TiO_2 粉末とが均一に分散されたとしても、 BaCO_3 と TiO_2 とから BaTiO_3 を合成するための仮焼工程において、 BaCO_3 粒子は粒成長しやすく、そのため、 TiO_2 と反応する前に、 BaCO_3 粒子が粒成長してしまい、 TiO_2 との均一な反応が進みにくいという問題に遭遇することがあった。

【0013】

なお、上述の説明は、誘電体セラミック用原料粉末として、 BaTiO_3 系の原料粉末について行なったが、同様の問題が、一般式 ABO_3 （Aは、Ba、Ca、SrおよびMgの少なくとも1種であり、Bは、TiおよびZrの少なくとも1種である。）で表わされる組成を有する、誘電体セラミック用原料粉末を製造する方法であって、A元素の炭酸塩粉末とB元素の酸化物粉末を混合し、これを仮焼することによって、 ABO_3 を合成する、そのような誘電体セラミック用原料粉末の製造方法全般について遭遇し得る。

【0014】

そこで、この発明の目的は、上述のような問題を解決し得る、誘電体セラミック用原料粉末の製造方法、この製造方法によって得られた誘電体セラミック、およびこの誘電体セラミックを用いて構成される積層セラミックコンデンサを提供しようとすることである。

【0015】

【課題を解決するための手段】

この発明は、まず、一般式 ABO_3 (Aは、Ba、Ca、SrおよびMgの少なくとも1種であり、Bは、TiおよびZrの少なくとも1種である。) で表わされる組成を有する、誘電体セラミック用原料粉末を製造する方法に向けられ、上述した技術的課題を解決するため、次のような構成を備えることを特徴としている。

【0016】

すなわち、この発明に係る誘電体セラミック用原料粉末の製造方法では、まず、上記A元素の炭酸塩粉末に有機高分子化合物を吸着させ、それによって、有機高分子吸着炭酸塩粉末を得る工程が実施される。次に、上記有機高分子化合物吸着炭酸塩粉末と上記B元素の酸化物粉末を混合し、それによって、混合粉末を得る工程が実施される。そして、この混合粉末を仮焼する工程が実施され、それによって、誘電体セラミック用原料粉末が得られる。

【0017】

上述したように、A元素の炭酸塩粉末に有機高分子化合物を吸着させるにあたっては、A元素の炭酸塩粉末が有機高分子化合物を含む溶液中の分散されたスラリーを得る工程と、このスラリーより上記溶液に含まれる溶媒を除去し、それによって、有機高分子化合物が表面に吸着した有機高分子吸着炭酸塩粉末を得る工程とが実施されることが好ましい。

【0018】

また、この発明に係る誘電体セラミック用原料粉末の製造方法において用いられる有機高分子化合物の分子量は、1000～100000の範囲にあることが好ましい。

【0019】

また、炭酸塩粉末としては、比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の $BaCO_3$ の粉末が有利に用いられる。

【0020】

この発明は、また、上述したような製造方法によって得られた誘電体セラミック用原料粉末を成形し、かつ焼成することによって得られた、誘電体セラミックにも向けられる。

【 0 0 2 1 】

この発明は、さらに、上述のような誘電体セラミックを用いて構成される積層セラミックコンデンサにも向けられる。

【 0 0 2 2 】

この発明に係る積層セラミックコンデンサは、複数の積層された誘電体セラミック層および誘電体セラミック層間の特定の界面に沿って形成された内部電極を含む、積層体と、内部電極の特定のものに電氣的に接続されるように積層体の外表面上に形成される外部電極とを備えるもので、誘電体セラミック層が、上述したような誘電体セラミックからなることを特徴としている。

【 0 0 2 3 】**【発明の実施の形態】**

図 1 は、この発明の一実施形態による積層セラミックコンデンサ 1 を図解的に示す断面図である。

【 0 0 2 4 】

積層セラミックコンデンサ 1 は、積層体 2 を備えている。積層体 2 は、積層される複数の誘電体セラミック層 3 と、複数の誘電体セラミック層 3 の間の特定の複数の界面に沿ってそれぞれ形成される複数の内部電極 4 および 5 とをもって構成される。内部電極 4 および 5 は、積層体 2 の外表面上にまで到達するように形成されるが、積層体 2 の一方の端面 6 にまで引き出される内部電極 4 と他方の端面 7 にまで引き出される内部電極 5 とが、積層体 2 の内部において交互に配置されている。

【 0 0 2 5 】

積層体 2 の外表面上であって、端面 6 および 7 上には、外部電極 8 および 9 がそれぞれ形成されている。また、外部電極 8 および 9 上には、ニッケル、銅などからなる第 1 のめっき層 1 0 および 1 1 がそれぞれ形成され、さらにその上には、半田、錫などからなる第 2 のめっき層 1 2 および 1 3 がそれぞれ形成されている。

【 0 0 2 6 】

このような積層セラミックコンデンサ 1 において、誘電体セラミック層 3 は、

たとえば $BaTiO_3$ のような一般式 ABO_3 (Aは、Ba、Ca、SrおよびMgの少なくとも1種であり、Bは、TiおよびZrの少なくとも1種である。) で表わされる組成を有する、誘電体セラミック用原料粉末を含むセラミックスラリーを成形して得られたセラミックグリーンシートを焼成することによって得られたものであり、上述した誘電体セラミック用原料粉末は、次のようにして製造される。

【0027】

まず、上記A元素の炭酸塩粉末に有機高分子化合物を吸着させ、それによって、有機高分子吸着炭酸塩粉末を得る工程が実施される。この工程を実施するにあたっては、たとえば、A元素の炭酸塩粉末が有機高分子化合物溶液中に分散されたスラリーを作製し、次いで、乾燥等によって、このスラリーより上記溶液に含まれる溶媒を除去し、それによって、有機高分子化合物が表面に吸着した有機高分子吸着炭酸塩粉末を作製するようにされることが好ましい。その後、必要に応じて、有機高分子吸着炭酸塩粉末に対して熱処理が施される。

【0028】

次に、上記有機高分子化合物吸着炭酸塩粉末と上記B元素の酸化物粉末を混合し、それによって、混合粉末を得る工程が実施される。そして、この混合粉末を仮焼する工程が実施され、それによって、誘電体セラミック用原料粉末が得られる。

【0029】

このような製造方法によれば、A元素の炭酸塩粉末として有機高分子吸着炭酸塩粉末が用いられるので、仮焼工程でのA元素の炭酸塩粉末の焼結および粒成長が抑制される。したがって、A元素の炭酸塩粉末の微粒状態を維持しながら、A元素の炭酸塩とB元素の酸化物とを均一に分散させた状態で仮焼を進めることができ、その結果、微粒でかつ組成の均一性に優れた ABO_3 系の誘電体セラミック用原料粉末を得ることができる。

【0030】

前述した有機高分子化合物の吸着量については、特に限定されないが、吸着量が少なすぎると、所定の効果が得られず、逆に、吸着量が多すぎると、有機物の

熱分解を十分に行なうために熱処理プロファイルの精密なコントロールが必要となる等、生産コストの上昇を招くおそれがある。これらのことを考慮すると、有機高分子化合物の吸着量は、0.1～5.0重量%の範囲に選ばれることが好ましい。

【0031】

また、用いられる有機高分子化合物の分子量は、1000～100000の範囲にあることが好ましい。分子量が1000未満であると、 ABO_3 の合成において有機高分子化合物の効果が発揮される前に有機高分子化合物が分解されてしまい、他方、分子量が100000を超えると、熱分解しにくくなり、焼成後の誘電体セラミック中の残留カーボン量が多くなり、積層セラミックコンデンサ1の特性に悪影響を与えることがあるからである。

【0032】

$BaTiO_3$ 系の誘電体セラミック用原料粉末を得ようとする場合、通常、A元素の炭酸塩粉末として $BaCO_3$ の粉末が用いられ、B元素の酸化物粉末として TiO_2 の粉末が用いられるが、 $BaCO_3$ の粉末は、比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。比表面積を $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上とすることにより、前述した有機高分子化合物による効果がより顕著に発揮されるからである。

【0033】

次に、上述のようにして製造された誘電体セラミック用原料粉末を用いて実施される、図1に示した積層セラミックコンデンサ1の製造方法について説明する。

【0034】

まず、上述のようにして得られた誘電体セラミック用原料粉末に、有機バインダおよび溶剤を添加し、混合することによって、セラミックスラリーが作製され、このセラミックスラリーをシート状に成形することによって、誘電体セラミック層3となるセラミックグリーンシートが作製される。なお、セラミックスラリーには、必要に応じて、希土類元素、Mn、焼結助剤等が添加されることがある。

【0035】

次いで、特定のセラミックグリーンシート上に、内部電極 4 または 5 となるべき導電性ペースト膜がたとえばスクリーン印刷によって形成される。

【0036】

次いで、上述のように導電性ペースト膜を形成したセラミックグリーンシートを含む複数のセラミックグリーンシートが積層され、熱圧着された後、必要に応じてカットされる。このようにして、複数のセラミックグリーンシート、およびセラミックグリーンシート間の特定の界面に沿ってそれぞれ形成された内部電極 4 および 5 となるべき導電性ペースト膜が積層された構造を有する生の積層体を得られる。この生の積層体において、導電性ペースト膜は、その端縁をいずれかの端面に露出させている。

【0037】

次いで、生の積層体は焼成される。これによって、図 1 に示すような焼結後の積層体 2 が得られる。この積層体 2 において、前述のセラミックグリーンシートによって、誘電体セラミック層 3 が構成され、導電性ペースト膜によって、内部電極 4 または 5 が構成される。

【0038】

次いで、内部電極 4 および 5 の露出した各端縁にそれぞれ電氣的に接続されるように、積層体 2 の端面 6 および 7 上に、それぞれ、導電性ペーストを付与し、かつ焼き付けることによって、外部電極 8 および 9 が形成される。

【0039】

その後、必要に応じて、外部電極 8 および 9 上に、ニッケル、銅などのめっきを施すことによって、第 1 のめっき層 10 および 11 が形成される。そして、この第 1 のめっき層 10 および 11 上に、半田、錫などのめっきを施すことによって、第 2 のめっき層 12 および 13 が形成される。

【0040】

以上のようにして、積層セラミックコンデンサ 1 が完成される。

【0041】

このようにして得られた積層セラミックコンデンサ 1 において、誘電体セラミック層 3 を構成する誘電体セラミックは、その原料粉末における微粒かつ組成均

一性が維持されるので、結晶粒径が小さくかつ粒度分布もシャープな状態である。したがって、結晶粒径のばらつきに起因する積層セラミックコンデンサ 1 の電気的特性のばらつきを小さくすることができる。この効果は、誘電体セラミック層 3 の厚みが薄く、誘電体セラミック層 3 の積層数が増加するほど、より顕著に発揮されるので、積層セラミックコンデンサ 1 の小型化かつ大容量化を有利に図ることができる。

【0 0 4 2】

次に、この発明による効果を確認するために実施した実験例について説明する。

【0 0 4 3】

【実験例】

1. 誘電体セラミック用原料粉末の作製実験

（実施例 1）

出発原料として、分子量約 2 1 0 0 0 のポリビニルブチラール系有機高分子化合物を 0. 8 重量%吸着させた、比表面積が $18 \text{ m}^2 / \text{g}$ の BaCO_3 粉末と、比表面積が $20 \text{ m}^2 / \text{g}$ の TiO_2 粉末とを、 Ba / Ti モル比が 1. 0 0 0 となるように各々秤量し、これらを湿式混合した。次に、この混合粉末を乾燥した後、バッチ炉にて、 1100°C の温度で 2 時間仮焼した。次いで、得られた仮焼物を乾式粉碎機にて解砕することによって、チタン酸バリウム系の誘電体セラミック用原料粉末を得た。

【0 0 4 4】

（比較例 1）

出発原料として、ポリビニルブチラール系有機高分子化合物を吸着させていない BaCO_3 粉末を用いたことを除いて、実施例 1 と同じ条件で、チタン酸バリウム系の誘電体セラミック用原料粉末を得た。

【0 0 4 5】

（実施例 2）

出発原料として、分子量約 1 0 0 0 0 のポリカルボン酸アンモニウム塩系有機高分子化合物を 1. 3 重量%吸着させた、比表面積が $12 \text{ m}^2 / \text{g}$ の BaCO_3

粉末と、比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ の TiO_2 粉末とを、 Ba/Ti モル比が 1.000 となるように各々秤量し、これらを湿式混合した。次に、この混合粉末を乾燥した後、バッチ炉にて、 1100°C の温度で 2 時間仮焼した。次いで、得られた仮焼物を乾式粉碎機にて解砕することによって、チタン酸バリウム系の誘電体セラミック用原料粉末を得た。

【0046】

(比較例 2)

出発原料として、ポリカルボン酸アンモニウム塩系有機高分子化合物を吸着させていない BaCO_3 粉末を用いたことを除いて、実施例 2 と同じ条件で、チタン酸バリウム系の誘電体セラミック用原料粉末を得た。

【0047】

(実施例 3)

出発原料として、分子量約 15000 のスチレン-無水マレイン酸共重合型の高分子界面活性剤を 1 重量% 吸着させた、比表面積が $25\text{ m}^2/\text{g}$ の BaCO_3 粉末と、同じくスチレン-無水マレイン酸共重合型の高分子界面活性剤を 1 重量% 吸着させた、比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ の CaCO_3 粉末と、比表面積が $15\text{ m}^2/\text{g}$ の TiO_2 粉末とを、 $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})_{1.000}\text{TiO}_3$ のモル比となるように各々秤量し、これらを湿式混合した。次に、この混合粉末を乾燥した後、バッチ炉にて、 1100°C の温度で 2 時間仮焼した。次いで、得られた仮焼物を乾式粉碎機にて解砕することによって、 Ca 変性チタン酸バリウム系の誘電体セラミック用原料粉末を得た。

【0048】

(比較例 3)

出発原料として、高分子界面活性剤を吸着させていない BaCO_3 粉末および CaCO_3 粉末を用いたことを除いて、実施例 3 と同じ条件で、 Ca 変性チタン酸バリウム系の誘電体セラミック用原料粉末を得た。

【0049】

(実施例 4)

出発原料として、分子量約 7000 のエポキシ樹脂を 0.9 重量% 吸着させた

、比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ の CaCO_3 粉末と、比表面積が $31\text{ m}^2/\text{g}$ の ZrO_2 粉末とを、 Ca/Zr モル比が 0.999 となるように各々秤量し、これらを湿式混合した。次に、この混合粉末を乾燥した後、バッチ炉にて、 1200°C の温度で 2 時間仮焼した。次いで、得られた仮焼物を乾式粉碎機にて解砕することによって、ジルコン酸カルシウム系の誘電体セラミック用原料粉末を得た。

【0050】

(比較例 4)

出発原料として、エポキシ樹脂を吸着させていない CaCO_3 粉末を用いたことを除いて、実施例 4 と同じ条件で、ジルコン酸カルシウム系の誘電体セラミック用原料粉末を得た。

【0051】

(実施例 5)

出発原料として、分子量約 9000 のポリメチルメタクリレート を 1.1 重量% 吸着させた、比表面積が $19\text{ m}^2/\text{g}$ の BaCO_3 粉末と、同じくポリメチルメタクリレート を 1.1 重量% 吸着させた、比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ の CaCO_3 粉末と、比表面積が $33\text{ m}^2/\text{g}$ の ZrO_2 粉末と、比表面積が $20\text{ m}^2/\text{g}$ の TiO_2 粉末とを、 $(\text{Ba}_{0.92}\text{Ca}_{0.08})_{1.001}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ のモル比となるように各々秤量し、これらを湿式混合した。次に、この混合粉末を乾燥した後、バッチ炉にて、 1150°C の温度で 2 時間仮焼した。次いで、得られた仮焼物を乾式粉碎機にて解砕することによって、 Ca 変性ジルコン酸チタン酸バリウム系の誘電体セラミック用原料粉末を得た。

【0052】

(比較例 5)

出発原料として、ポリメチルメタクリレート を吸着させていない BaCO_3 粉末および CaCO_3 粉末を用いたことを除いて、実施例 5 と同じ条件で、 Ca 変性ジルコン酸チタン酸バリウム系の誘電体セラミック用原料粉末を得た。

【0053】

(実施例 6)

出発原料として、分子量約 10000 のポリカルボン酸アンモニウム系有機高

分子化合物を 1.3 重量%吸着させた、比表面積が $6 \text{ m}^2 / \text{g}$ の BaCO_3 粉末を用いたことを除いて、実施例 2 と同じ条件で、チタン酸バリウム系の誘電体セラミック用原料粉末を得た。

【0054】

(評価)

上述のようにして得られた実施例 1～6 および比較例 1～5 の各々に係る誘電体セラミック用原料粉末について、表 1 に示すように、比表面積 (SS)、粒度分布 (D_{90}) およびモル比ばらつきをそれぞれ求めた。

【0055】

なお、比表面積 (SS) については、BET 法により求めた。また、粒度分布 (D_{90}) については、レーザ回折粒度分布測定器を用いて求めた。また、モル比ばらつきについては、TEM により 1 次粒子 10 個のモル比を測定し、その最大値と最小値の差をもって示した。

【0056】

【表 1】

	SS(m^2/g)	$D_{90}(\mu\text{m})$	モル比ばらつき
実施例1	5.80	0.78	0.007
比較例1	4.51	1.02	0.015
実施例2	5.13	0.82	0.005
比較例2	4.03	1.13	0.011
実施例3	4.88	0.85	0.005
比較例3	3.54	2.07	0.015
実施例4	6.82	0.96	0.008
比較例4	5.77	1.35	0.020
実施例5	6.13	0.88	0.007
比較例5	5.33	1.21	0.025
実施例6	4.91	0.95	0.009

【0057】

表 1 からわかるように、出発原料において有機高分子化合物を吸着させた炭酸

塩粉末を用いた実施例 1 ～ 6 によれば、このような有機高分子化合物を吸着させていない炭酸塩粉末を用いた比較例 1 ～ 5 に比べて、得られた誘電体セラミック用原料粉末の粒度分布 (D_{90}) やモル比ばらつきを改善でき、微粒でかつ均質な誘電体セラミック用原料粉末が得られている。

【 0 0 5 8 】

また、出発原料としての $BaCO_3$ 粉末の比表面積のみが異なる実施例 2 と実施例 6 とを比較すれば、比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の実施例 2 によれば、比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 未満の実施例 6 に比べて、上述の効果がより顕著に現れていることがわかる。

【 0 0 5 9 】

2. 積層セラミックコンデンサの作製実験

(実施例)

上述した実施例 1 において作製されたチタン酸バリウム系の誘電体セラミック用原料粉末に、希土類元素、Mn および焼結助剤等を添加し、容量温度特性として EIA 規格の X7R 特性を満足するような組成に調整し、これに、ポリビニルブチラル系バインダおよびエタノール等の有機溶剤を加え、ボールミルを用いた湿式混合を実施することによって、セラミックスラリーを作製した。

【 0 0 6 0 】

次に、セラミックスラリーを、グラビアコーター法によって、焼結後の誘電体セラミック層の厚みが $2.5\text{ }\mu\text{m}$ になるような厚みをもってシート状に成形し、セラミックグリーンシートを得た。

【 0 0 6 1 】

次に、セラミックグリーンシート上に、ニッケルを導電成分として含む導電性ペーストをスクリーン印刷し、内部電極となるべき導電性ペースト膜を形成した。

【 0 0 6 2 】

次いで、導電性ペースト膜が引き出されている側が互い違いとなるように、導電性ペースト膜が形成されたセラミックグリーンシートを含む複数のセラミックグリーンシートを積層し、生の積層体を得た。

【0063】

次に、生の積層体を、280℃の温度に加熱し、バインダを燃焼させた後、 $H_2-N_2-H_2O$ ガスからなる還元性雰囲気中において、1200℃の温度で2時間焼成し、焼結した積層体を得た。

【0064】

次いで、積層体の両端面上に、 $B_2O_3-Li_2O-SiO_2-BaO$ 系ガラスフリットを含有するとともに銀を導電成分とする導電性ペーストを塗布し、窒素雰囲気中において800℃の温度で焼き付け、内部電極と電氣的に接続された外部電極を形成した。

【0065】

このようにして、内部電極間に介在する誘電体セラミック層が5層で、その厚みが2.5 μm であり、1層あたりの対向電極面積が2.85 mm²とされた、実施例による積層セラミックコンデンサを得た。

【0066】

(比較例)

前述した比較例1において作製されたチタン酸バリウム系の誘電体セラミック用原料粉末を用いたことを除いて、上記実施例と同じ条件で、比較例による積層セラミックコンデンサを得た。

【0067】

(評価)

上述のようにして得られた実施例および比較例の各々に係る積層セラミックコンデンサについて、表2に示すように、室温での比誘電率(ϵ)および絶縁抵抗($\log IR$)を測定した。

【0068】

なお、比誘電率(ϵ)は、LCRメーターを用い、1kHzおよび0.5 V_{rm}の条件で測定した静電容量から算出したものである。また、絶縁抵抗($\log IR$)は、6.3Vの電圧を120秒間印加した後に測定した抵抗値(Ω)から求めたものである。各々40個の試料について測定し、その平均値およびばらつき(3CV)を求めた。ただし、3CVは、 $3CV = 3 \times (\sigma / \text{平均値}) \times 10$

0 の式で求められるものである。

【0 0 6 9】

【表 2】

	ε		log IR	
	平均値	3CV(%)	平均値	3CV(%)
実施例	2030	2.0	11.3	0.5
比較例	2010	5.4	10.7	10.2

【0 0 7 0】

表 2 からわかるように、実施例によれば、比較例と比較して、積層セラミックコンデンサの電気的特性のばらつきが小さくなっている。このことから、実施例による積層セラミックコンデンサを作製するために用いた前述の実施例 1 に係る誘電体セラミック用原料粉末は、焼成後においても、その結晶粒径に関して、微粒で粒度分布がシャープな状態を維持していることがわかる。

【0 0 7 1】

【発明の効果】

以上のように、この発明に係る誘電体セラミック用原料粉末の製造方法によれば、A 元素の炭酸塩粉末として有機高分子化合物を吸着させたものが用いられるので、 ABO_3 を合成するための仮焼工程での A 元素の炭酸塩粉末の焼結および粒成長が抑制される。したがって、A 元素の炭酸塩粉末の微粒状態を維持しながら、A 元素の炭酸塩と B 元素の酸化物とを均一に分散させた状態で仮焼を進めることができ、その結果、微粒でかつ組成の均一性に優れた ABO_3 系の誘電体セラミック用原料粉末を得ることができる。

【0 0 7 2】

上述のように、A 元素の炭酸塩粉末に有機高分子化合物を吸着させるにあたって、A 元素の炭酸塩粉末が有機高分子化合物を含む溶液中に分散されたスラリーを得、このスラリーより上記溶液に含まれる溶媒を除去するようにすれば、有機高分子化合物が表面に吸着した有機高分子吸着炭酸塩粉末を能率的に得ることが

できる。

【0 0 7 3】

また、この発明に係る誘電体セラミック用原料粉末の製造方法において用いられる有機高分子化合物の分子量が、1 0 0 0 ～1 0 0 0 0 0 の範囲に選ばれると、 ABO_3 の合成において有機高分子化合物の効果が発揮される前に有機高分子化合物が分解してしまったり、逆に、有機高分子化合物が熱分解されにくく、そのため、焼成後の誘電体セラミック中の残留カーボン量が多くなり、積層セラミックコンデンサ等の電気的特性に悪影響を与えたりすることを確実に防止することができる。

【0 0 7 4】

また、この発明に係る誘電体セラミック用原料粉末の製造方法において、A 元素の炭酸塩粉末として、比表面積が $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上の BaCO_3 の粉末が用いられると、前述した有機高分子化合物による効果がより顕著に発揮される。

【0 0 7 5】

この発明に係る誘電体セラミックによれば、上述した製造方法によって得られた誘電体セラミック用原料粉末を成形し、かつ焼成することによって得られるものであるので、原料粉末における微粒かつ組成均一性が維持され、そのため、結晶粒径が小さくかつ粒度分布もシャープな状態のものとすることができる。

【0 0 7 6】

したがって、上述した誘電体セラミックをもって積層セラミックコンデンサを構成すれば、結晶粒径のばらつきに起因する電気的特性のばらつきを小さくすることができる。この効果は、積層セラミックコンデンサに備える誘電体セラミック層の厚みが薄く、誘電体セラミック層の積層数が増加するほど、より顕著に発揮されるので、積層セラミックコンデンサの小型化かつ大容量化を有利に図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

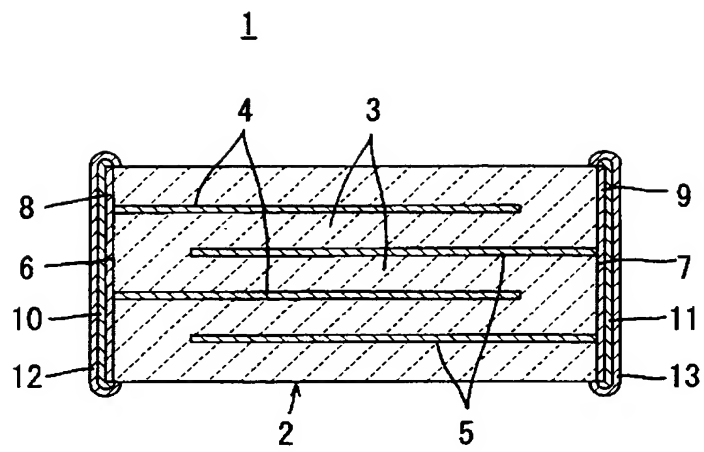
この発明の一実施形態による積層セラミックコンデンサ 1 を図解的に示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 積層セラミックコンデンサ
- 2 積層体
- 3 誘電体セラミック層
- 4, 5 内部電極
- 8, 9 外部電極

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 微粒で組成均一性に優れた、 BaTiO_3 のような ABO_3 系の誘電体セラミック用原料粉末を製造する方法を提供する。

【解決手段】 BaCO_3 粉末のような A 元素の炭酸塩粉末に有機高分子化合物を吸着させ、この A 元素の炭酸塩粉末に、 TiO_2 粉末のような B 元素の酸化物粉末を混合し、この混合粉末を仮焼することによって、 BaTiO_3 系の誘電体セラミック用原料粉末を得る。有機高分子化合物は、仮焼工程での A 元素の炭酸塩粉末の焼結および粒成長を抑制するように作用する。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 1 5 4 9 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 6 2 3 1]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

京都府長岡京市天神二丁目 2 6 番 1 0 号

氏 名

株式会社村田製作所